

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

AR

PUBLICATION NUMBER : 11339851
PUBLICATION DATE : 10-12-99

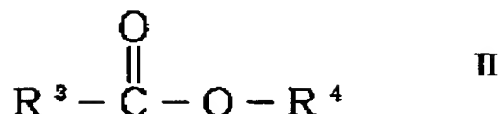
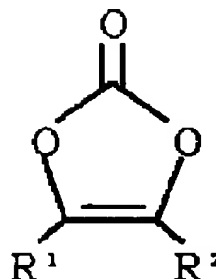
APPLICATION DATE : 29-05-98
APPLICATION NUMBER : 10150420

APPLICANT : MITSUI CHEM INC;

INVENTOR : TAN HIROAKI;

INT.CL. : H01M 10/40

TITLE : NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND
NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charge/discharge characteristic from a low temperature to normal temperature by allowing a nonaqueous solvent contain a vinylene carbonate derivative or the like expressed by a prescribed formula, and setting the ratio of the vinylene carbonate in the nonaqueous solvent to be within a specified volume range.

SOLUTION: This nonaqueous solvent contains at least a vinylene carbonate derivative expressed by formula I (R^1 , R^2 , a hydrogen atom or a 1-3C alkyl group are the same or different), one kind of cyclic carbonate selected from propylene carbonate, ethylene carbonate and butylene carbonate or a mixture of them, and an ester derivative expressed by formula II (R^3 indicates a hydrogen atom and the alkyl group, methoxy group, ethoxy group or propoxy group having 1-3C, and R^4 indicates the alkyl group of 1-4C). The ratio of the vinyl carbonate in the nonaqueous solvent is set within the range of 0.1-4 vol.%.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339851

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-150420

(22) 出願日 平成10年(1998)5月29日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 桧原 昭 男

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 烏井田 昌 弘

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 丹 弘 明

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

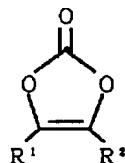
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 低温から常温での充放電特性に優れた非水電解液、および該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供する。

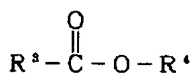
【解決手段】 非水溶媒にLiを含有する電解質を溶解してなる非水電解液であって、非水溶媒が、少なくとも、[A]下記一般式[1]で表されるビニレンカーボネー



[1]

ト誘導体と、[B]プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選ばれる環状カーボネートの一種またはこれらの混合物と、[C]下記一般式[2]で表されるエステル誘導体とを含み、かつ非水溶媒中の前記ビニレンカーボネートの比率が0.1～4体積%の範囲にあることを特徴とする非水電解液。

【化1】



[2]

式中、R¹およびR²は、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。R³は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、

イソプロポキシ基を示し、R⁴は、炭素数1～4のアルキル基を示す。

【特許請求の範囲】

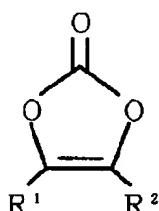
【請求項1】非水溶媒にLiを含有する電解質を溶解してなる非水電解液であって、
非水溶媒が、少なくとも、

〔A〕下記一般式〔1〕で表されるビニレンカーボネート誘導体と、

〔B〕プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選ばれる環状カーボネートの一種またはこれらの混合物と、

〔C〕下記一般式〔2〕で表されるエステル誘導体とを含み、かつ非水溶媒中の前記ビニレンカーボネートの比率が0.1～4体積%の範囲にあることを特徴とする非水電解液。

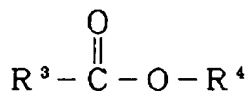
【化1】



〔1〕

(式中、R¹およびR²は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【化2】



〔2〕

(式中、R³は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基を示し、R⁴は、炭素数1～4のアルキル基を示す。)

【請求項2】前記非水溶媒中の〔A〕ビニレンカーボネート誘導体、〔B〕環状カーボネート、および〔C〕エステル誘導体の比率が、

〔A〕ビニレンカーボネート誘導体：0.1～4体積%、

〔B〕環状カーボネート：5～45体積%、

〔C〕エステル誘導体：51～94.9体積%

(但し、〔A〕～〔C〕の合計を100体積%とする)であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【請求項3】〔B〕環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはその混合物であり、

〔C〕エステル誘導体がジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネートまたはその混合物であることを特徴とする請求項1または2に記載の非水電解液。

【請求項4】〔B〕環状カーボネートがプロピレンカーボ

ネートとエチレンカーボネートの混合物であり、該混合物中のエチレンカーボネートの含有量が、75%体積以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液と、

リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極活物質とする負極と、正極とからなることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項6】前記負極活物質が、(002)面の面間隔が0.340nm以下の炭素材料であることを特徴とする請求項5に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは、低温から常温での電池充放電性能の優れた非水電解液および、該非水電解液を用いた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来、一般的な二次電池としては、水溶液系の電解液を用いるニッケルカドミウム電池や鉛電池などが広く用いられている。しかし、カメラ型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等、新しいポータブル電子機器が近年次々と出現する中、これら電子機器のさらなる小型軽量化を達成するため、携帯可能なポータブル電源である二次電池に関してもさらなる高エネルギー密度化が要求されている。従来使用されていた前記ニッケルカドミウム電池や鉛電池は、これらの用途にエネルギー密度が不十分であり、また、カドミウムや鉛は環境保護の観点からも好ましくなく、実際にカドミウムや鉛を法規制しはじめている国もあることから、これらに代わる材料を用いた二次電池の開発が望まれている。

【0003】このような、二次電池として、近年、負極に炭素を使用し、正極にリチウムコバルト複合酸化物などを使用した電池が開発され、リチウムイオン電池として急速に普及している。

【0004】負極として使用される炭素材料としては、黒鉛質炭素材料、非晶質炭素材料、と呼ばれる物に大別される。黒鉛質炭素材料は(002)面の面間隔が、0.340nm以下の結晶性の良い炭素からなるものであり、非晶質炭素材料とは、(002)面の面間隔が、0.340nmを超えるものである。上記炭素材料のうち、黒鉛質炭素材料を使用したリチウムイオン電池は、充放電電圧の変化が小さく、かつ比重が大きいため、体積あたりの放電容量が大きいなどの利点を有している。

【0005】このようなリチウムイオン電池には、正極と負極の間のリチウムイオンのやり取りを行うために、電解液が用いられている。リチウムイオン電池は、電極の電位が高く、水を溶媒とする電解液では電気分解する

ために、通常、非水溶媒と電解質とからなる非水電解液が使用されている。

【0006】このような非水電解液としては、非水溶媒として、高誘電率の有機溶媒であるプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、あるいは低粘度の有機溶媒であるジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなどが用いられている。また電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$ などが用いられている。

【0007】たとえば、非晶質炭素材料を負極に使用したリチウムイオン電池では、環状カーボネートとしてプロピレンカーボネートと鎖状エステルとしてジエチルカーボネートの混合溶媒に、 LiPF_6 や LiBF_4 を溶解したものが用いられている。また、黒鉛質炭素材料を負極に使用したリチウムイオン電池では、電解液が負極上で分解し易いため、エチレンカーボネートを含む非水電解液を使用し、負極上での電解液の分解を抑制している。

【0008】ところで、このようなりチウムイオン電池は、小型でかつ軽量であり、さらにサイクル特性に優れるため、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の携帯用電子機器に搭載され、需要を伸ばしている。しかしながら、これらの機器の用途が広がり、機能が高度化するのに伴い、消費電力が大きくなり、長時間の使用が望まれ、また、様々な環境での使用も望まれるようになってきている。このため、低温から常温での広い温度範囲で、より高容量で、高負荷での充放電特性に優れたものが求められている。

【0009】リチウムイオン電池の放電特性を非水電解液の種類によって向上させる試みとしては、従来使用されていたジエチルカーボネートをジメチルカーボネートにして電解液の伝導度を向上すること（特開平5-217602号公報参照）などが挙げられるが、ジメチルカーボネートは凝固点が3℃と高く、低温で電解液が凝固するという課題がある。また、黒鉛質の炭素材料を負極に用いた電池では、低温での充放電特性を向上する試みとして、低温で電解液が凝固し易いエチレンカーボネートの一部を、低温で凝固しにくいプロピレンカーボネートで置き換えることが提案されている（特開平6-845422号公報参照）。しかしながら、この方法では、負極上での分解が起こり易くなったり、また、非水溶媒中のプロピレンカーボネートの比率が環状カーボネート（エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなど）の合計量に対して50体積％以下であるため、低温における非水電解液の凝固を抑制する効果が必ずしも十分でなかった。さらに非水溶媒中のエチレンカーボネートをビニレンカーボネートに置き換える試みもあるが

（特開平7-122296号、特開平8-96852号公報参照）、ビニレンカーボネートの添加量が5体積％以上、あるいは20体積％以上必要であり、しかもビニレンカーボネートの凝固点は22℃であるため、非水電解液の凝固を抑制する効果も満足すべきものではなかった。

【0010】

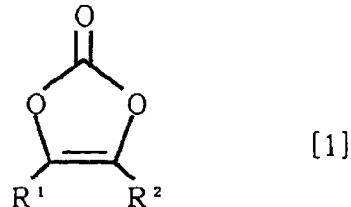
【発明の目的】本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであり、低温から常温での充放電特性に優れた非水電解液、および該非水電解液を用いた非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【発明の概要】本発明に係る非水電解液は、非水溶媒にLiを含有する電解質を溶解してなる非水電解液であって、非水溶媒が、少なくとも、[A]下記一般式[1]で表されるビニレンカーボネート誘導体と、[B]プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選ばれる環状カーボネートの一種またはこれらの混合物と、[C]下記一般式[2]で表されるエステル誘導体とを含み、かつ非水溶媒中の前記ビニレンカーボネートの比率が0.1～4体積％の範囲にあることを特徴としている。

【0012】

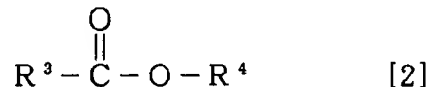
【化3】



【0013】（式中、 R^1 および R^2 は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。）

【0014】

【化4】



【0015】（式中、 R^3 は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基を示し、 R^4 は、炭素数1～4のアルキル基を示す。）

前記非水溶媒中の[A]ビニレンカーボネート誘導体、[B]環状カーボネート、および[C]エステル誘導体の比率が、[A]ビニレンカーボネート誘導体：0.1～4体積％、[B]環状カーボネート：5～45体積％、[C]エステル誘導体：51～94.9体積％（但し、[A]～[C]の合計を100体積％とする）であることが好ましい。

【0016】さらに本発明では、前記[B]環状カーボネートはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート

またはその混合物であり、[C]エステル誘導体はジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネートまたはその混合物であることが好ましい。

【0017】本発明では、特に、[B]環状カーボネートはプロピレンカーボネートとエチレンカーボネートの混合物であり、該混合物中のエチレンカーボネートの含有量は75%体積以下であることが好ましい。

【0018】本発明に係る非水電解液二次電池は、以上の非水電解液と、リチウムイオンのドーパ脱ドーパが可能な炭素材料を負極活物質とする負極と、正極とからなることを特徴としている。

【0019】前記負極活物質としては、(002)面の面間隔が0.340nm以下の炭素材料が好ましい。

【0020】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る非水電解液、および非水電解液二次電池について具体的に説明する。

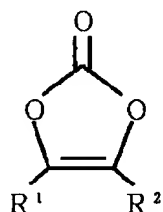
【0021】[非水電解液] 本発明に係る非水電解液は、[A]特定のビニレンカーボネート誘導体と、[B]プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選ばれる環状カーボネートと、[C]特定のエステル誘導体を含む非水溶媒に、Liを含有する電解質を溶解してなる。

【0022】ビニレンカーボネート誘導体[A]

本発明で用いられるビニレンカーボネート誘導体としては、下記一般式[1]で表されるものが使用される。

【0023】

【化5】



[1]

【0024】(式中、R¹およびR²は、互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。)このようなビニレンカーボネート誘導体としては、具体的にはビニレンカーボネート、メチルビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネート、4-エチル-5-プロピルビニレンカーボネート、4-メチル-5-プロピルビニレンカーボネートなどが挙げられる。

【0025】このようなビニレンカーボネート誘導体は、機構は不明であるが、電解液への微量の添加でも、電解液の黒鉛質炭素材料上での分解によると思われる負

極黒鉛質炭素材料へのリチウムイオンの初回充放電効率の低下を抑える作用を有している。このため、このようなビニレンカーボネート誘導体を非水溶媒として用いると、通常、黒鉛質炭素材料を負極に使用した電池に必須であった非水電解液中のエチレンカーボネートの使用量を大幅に減じたり、または非水溶媒としてエチレンカーボネートを使用しなくとも済むようにすることができ、したがってビニレンカーボネート誘導体を非水溶媒として用いることによって、低温での電解液の凝固を抑制して、低温での電池の充放電特性を向上することができる。

【0026】環状カーボネート[B]

本発明に係る非水電解液では、上記のビニレンカーボネート誘導体とともに環状カーボネート[B]を含んでいる。

【0027】環状カーボネート[B]としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネートから選ばれる環状カーボネートの一種またはこれらの混合物が使用される。特に、環状カーボネートとしては、電解質の解離の効果の点から、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが好ましく、特にこれらの混合物が好ましい。

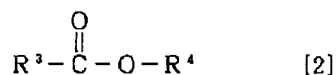
【0028】このような環状カーボネート[B]を非水溶媒中に含むことにより、後述する電解質の解離を大きくすることが可能となる。

エステル誘導体[C]

本発明では、エステル誘導体[C]として、下記式[2]で表される鎖状エステルまたは鎖状炭酸エステル誘導体から選ばれる一種またはこれらの混合物が使用される。

【0029】

【化6】



[2]

【0030】(式中、R³は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基を示し、R⁴は、炭素数1～4のアルキル基を示す。)

このような一般式[2]で表される鎖状エステルまたは鎖状炭酸エステル誘導体としては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルが挙げられる。

【0031】このような鎖状エステルまたは鎖状炭酸エステル誘導体を非水溶媒中に含むことにより、電解液の粘度を低下させることが可能となる。以上の鎖状エス

ルまたは鎖状炭酸エステル誘導体のうち、特に負極に対する安定性から、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルイソプロピルカーボネートが望ましく使用される。

【0032】本発明では、前記ビニレンカーボネート誘導体(A)とともに、環状カーボネート(B)およびエステル誘導体(C)を含んでいるため、電解液の伝導度を向上させ、かつ電池の充電放電特性を向上させることができる。

【0033】非水溶媒の溶媒組成

本発明に係る非水電解液では、以上のような(A)ビニレンカーボネート誘導体と、(B)環状カーボネートと、(C)エステル誘導体とを含む非水溶媒が使用される。

【0034】(A)ビニレンカーボネート誘導体は、非水溶媒中に、0.1～4体積%、好ましくは、0.1～3体積%、さらに好ましくは0.5～2体積%の量で含まれていることが望ましい。このような範囲で非水溶媒中に(A)ビニレンカーボネート誘導体が含まれていると、黒鉛質炭素材料などの負極上での電解液の分解を十分に抑制することが可能となり、また非水電解液の安定性、保存性も優れる。

【0035】非水溶媒中の(B)環状カーボネートの混合比率は、電解質の解離促進および電解液の粘度増加のバランスで決められる。電解質の解離を高めるためには、(B)環状カーボネートの混合比率は高い方が多いほど望ましいが、(B)環状カーボネートは粘度が高いため、非水電解液の粘度が増加してしまうことがある。

【0036】このため、非水溶媒中の(B)環状カーボネートの体積比率は、(A)～(C)の合計を100体積%としたときに、5～45体積%、好ましくは8～40体積%、より好ましくは10～30体積%の範囲にあることが望ましい。このような範囲で非水溶媒中に(B)環状カーボネートが含まれていると、電解質の解離を十分に高めることが可能であり、さらに非水電解液の粘度が大きくなることも抑制できる。また、(B)環状カーボネートとして、エチレンカーボネートと他の環状カーボネートを混合して使用する場合、エチレンカーボネートは凝固点が39℃と高く、低温で凝固しやすいため、低温での充放電特性向上させるためには、含有量が少ないことが望ましい。一方、エチレンカーボネートは電解質の解離を高める効果が大きいので、常温での電解液の電導度を向上させるためには含有量が多いことが望ましい。このため、環状カーボネート(B)全量に対し、エチレンカーボネートは、75体積%以下、好ましくは50体積%以下、さらに好ましくは30体積%以下の量で含まれていることが望ましい。この比率で環状カーボネート中にエチレンカーボネートが含まれていると、低温における電

解液の凝固を抑制することができるとともに、電解質の解離を高めることができる。

【0037】さらにエチレンカーボネート以外の(B)環状カーボネートの溶媒全体の体積比率は、ビニレンカーボネート誘導体の負極上での電解液の分解抑制作用の発現(以下ビニレンカーボネートの効果と呼ぶ)の程度からも決められる。ビニレンカーボネートの効果は、(B)環状カーボネートの非水溶媒中の体積比率が少ないほど、また適用する電池の負極の炭素材料の結晶性が低いほど、大きくなる。このため、非水溶媒中の(B)環状カーボネートの体積比率は、炭素の結晶性の指標である(002)面の間隔が0.337nm以上のときは、45体積%以下であることが望ましく、(002)面の間隔が0.337nm以下のときは、40体積%以下、さらに望ましくは30体積%以下であることが望ましい。このような範囲で(B)環状カーボネートが非水溶媒中に含まれていると、負極上での電解液の分解がさらに十分に抑制される。

【0038】非水溶媒中の(C)エステル誘導体の混合比率は、使用する非水電解液の粘度に応じて決められる。このため、非水溶媒中の(C)エステル誘導体の体積比率は、(A)～(C)の合計を100体積%としたときに、51～94.9体積%、好ましくは55～90体積%、さらに好ましくは60～85体積%であることが望ましい。このような比率で(C)エステル誘導体が非水溶媒中に含まれていると、非水電解液の粘度を十分に低下することができる。なお、(C)エステル誘導体として、ジメチルカーボネートと他のエステル誘導体とを混合して使用することが好ましく、その場合、ジメチルカーボネートは、非水溶媒全体に対して、60体積%以下、好ましくは50体積%以下、さらに好ましくは40体積%以下にすることが好ましい。この比率にすると、低温での非水電解液の凝固を抑制することができる。

【0039】非水溶媒中の(A)～(C)の混合比率を、上記割合にすることで、非水電解液中の電解質の解離を高めることが可能となり、さらに粘度を下げるができる。このため、非水電解液中のリチウムイオンの移動が起り易くなり、電池の充放電特性が向上する。

【0040】また本発明では、非水溶媒として、上述の(A)～(C)の溶媒以外に、非水溶媒として用いられるジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテルなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサンなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート類、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類、スルホンなどの環状スルホン類、N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート類、N-メチルピロリドンなどの環状アミド類、N,N-ジメチルイミダゾリドンなどの環状ウレア等を、本発明の効果に影響しない範囲で適宜添加

することができる。

【0041】なお、非水溶媒として、前記ビニレンカーボネート誘導体とともに、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを併用する場合は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの比率を、エチレンカーボネートの体積比率をX、炭酸ジメチルの体積比率をY、ビニレンカーボネート誘導体を含めその他の溶媒の体積比率をZとし、 $X+Y+Z=1$ とすると、

$$0.35-X \leq 0.60Z$$

$$0 < X < 0.35, \quad 0 < Y, \quad Z$$

で表される溶媒組成にすると、電解液の凝固を特に抑制できる。さらには、

$$0.3 \leq X / (X+Y) \leq 0.4$$

で表される溶媒組成を有していることが望ましい。

【0042】電解質

本発明に係る非水電解液では、上記非水溶媒中にLiを含有する電解質を溶解している。このLiを含有する電解質としては、たとえば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$ などのリチウム塩が挙げられる。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、2種以上のリチウム塩を混合して使用してもよい。これらリチウム塩のうち LiPF_6 、 LiBF_4 が好ましく使用される。

【0043】このようなLiを含有する電解質は0.1～3モル/リットル、好ましくは0.5～2モル/リットルの範囲で非水電解液中に含まれていることが望ましい。

〔非水電解液二次電池〕本発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質としてリチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料を含む負極と、正極活物質と、前記非水電解液とを含むことを特徴としている。

【0044】このような非水電解液二次電池は、たとえば円筒型非水電解液二次電池に適用できる。円筒型非水電解液二次電池は、図1に示すように負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。電池缶5には電池蓋7が封口ガasket6を介してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リード11および正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。なおセパレータは多孔性の膜である。

【0045】この電池では、正極リード12は、電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電気的接続が図られていてもよい。このような電池では、電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられ変形し、正極リード12が上記薄板8と溶接された部分を残して切

断され、電流が遮断されるようになっている。

【0046】また正極2を構成する正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、 MoS_2 、 V_2O_5 、 TiO_2 、 MnO_2 などの遷移金属酸化物や遷移金属硫化物、ポリアニリンジスルフィド化合物などの導電性高分子などを用いることができる。このうち、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0047】負極1を構成する負極活物質としては、リチウムイオンのドーピング・脱ドーピングが可能な炭素材料が使用される。このような炭素材料としては、大別して黒鉛質炭素材料と非晶質炭素材料が使用される。黒鉛質炭素材料は(002)面の面間隔が、0.340nm以下の結晶性の高い炭素からなるものであり、非晶質炭素材料は(002)面の面間隔が、0.340nmを超えるものをいう。

【0048】上記いずれの炭素材料からなる負極においても、本発明の非水電解液を用いることによる負極上での非水電解液の分解を抑制する効果は発現される。特に黒鉛質炭素材料は、非水電解液の分解を抑制する効果が大きくなるので、好ましく使用される。黒鉛質負極材料としては、天然黒鉛の他、メソフェーズカーボンファイバー、メソフェーズカーボンマイクロビーズ、その他種々の炭素を含む基質を2000℃以上で焼成したもの、熱分解黒鉛などが挙げられる。一般に、炭素材料の結晶性は、熱処理の温度が高いほど良くなる傾向にあるが、本発明の電解液は、特に結晶性の高い炭素材料で効果が高いため、本発明の非水電解液二次電池においては、焼成温度が2800℃以上のものが望ましい。また、炭素材料の結晶性はエックス線回折から求められる炭素材料の(002)面の間隔で表される。この(002)面の間隔が0.340nm以下、望ましくは0.338nm以下、さらに望ましくは0.337nm以下であることが望ましい。

【0049】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、以上説明した非水電解液と、負極材を含むものであり、電池の形状および形態などは前記図1に限定されず、図2に示すようなコイン型、あるいはシート型、角型等であってもよい。

【0050】図2のコイン型非水電解液二次電池では、円盤状負極13、円盤状正極14、セパレータ15、ステンレスの板18、およびさらばね19が、負極13、セパレータ15、正極14、ステンレスの板18、さらばね19の順序で積層された状態で電池缶16に収納され、電池缶(蓋)17がガasket20を介してかしめることにより取り付けられている。負極13、セパレータ15、正極14としては、前記と同様のものが使用される。また電池缶16、電池缶(蓋)17は、電解液で腐食しにくいステンレスなどの材質のものが使用される。

【0051】

【発明の効果】本発明では、ビニレンカーボネート誘導体を含み、かつ特定の溶媒組成とする事で、低温から常温での充放電特性に優れた非水電解液を得ることができる。また、特定の構造の負極陽炭素材料と上記電解液を使用する事によって、常温から低温まで充放電特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。

【0052】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0053】

【実施例1～10、比較例1～6】＜非水電解液の調製＞ LiPF_6 15.2g(100mmol)を、25℃で、表1に示す所定の体積比率の混合溶媒に溶解させて、 LiPF_6 濃度1mol/lの非水電解液100mlを調製した。

【0054】

【表1】

| | 溶媒組成(体積%) | | | |
|-------|------------|-------------|------------|--------------|
| | ビニレンカーボネート | プロピレンカーボネート | エチレンカーボネート | メチルエチルカーボネート |
| 実施例1 | 1 | 40 | | 59 |
| 実施例2 | 0.2 | 40 | | 59.8 |
| 比較例1 | | 40 | | 60 |
| 実施例3 | 1 | 30 | 10 | 59 |
| 実施例4 | 0.2 | 30 | 10 | 59.8 |
| 比較例2 | | 30 | 10 | 60 |
| 実施例5 | 1 | 20 | 20 | 59 |
| 実施例6 | 0.2 | 20 | 20 | 59.8 |
| 比較例3 | | 20 | 20 | 60 |
| 実施例7 | 1 | 15 | 25 | 59 |
| 実施例8 | 0.2 | 15 | 25 | 59.8 |
| 比較例4 | | 15 | 25 | 60 |
| 実施例9 | 1 | 10 | 30 | 59 |
| 実施例10 | 0.2 | 10 | 30 | 59.8 |
| 比較例5 | | 10 | 30 | 60 |
| 比較例6 | | | 40 | 60 |

【0055】＜負極の作製＞黒鉛質炭素材料として、MCMB(大阪ガス、6-28B)を使用した。この炭素材料の粉末90重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを厚さ10 μm の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径16mmに打ち抜いて、コイン状の負極13を得た。このような炭素電極合剤の厚さは80 μm であった。

【0056】＜正極の作製＞正極14は、以下のようにして作製した。 LiCoO_2 (HLC-21、本荘ケミカル)90重量部と、導電剤のグラファイト6重量部とアセチレンブラック1重量部、結着剤のポリフッ化ビニリデン3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて、正極合剤スラリーを調製した。

【0057】このスラリーを厚さ20 μm の帯状アルミニ

ウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形して、直径15mmに打ち抜いて、コイン状の正極14を得た。このような正極合剤の厚さは70 μm であった。

【0058】＜電池の作製＞このようにして得られたコイン状負極13、コイン状正極14およびセパレータ15を、負極、セパレータ、正極の順に重ね、コイン型電池中に収納した。

【0059】表1に示す溶媒組成の前記非水電解液をセパレータ中に浸漬させた後、この正極14上にスパーサー18、さらバネ19のをせ、ガasket16を介して電池蓋17をしめ、かしめることにより、コイン型リチウムイオン二次電池を作製した。

【0060】＜充放電効率の評価＞作製したコイン電池について、25℃で充放電試験を行った。充電は、電池の電圧が4.1Vになるまで1mAで行い、以後、電池電圧が4.1Vになるように電流を小さくし、この電流値が0.05mAになった時で終了した。

【0061】放電は、電池の電圧が2.75Vになるまで1mAで行い、以後、電池電圧が2.75Vになるように電流を小さくし、この電流値が0.05mAになった時で終了した。

【0062】なお、充放電効率とは、充電したクーロン数に対する放電したクーロン数の割合である。図3に、非水溶媒中のビニレンカーボネートの添加量が、0.2体積%（実施例1,3,5,7,9）、1体積%（実施例2,4,6,8,10）、0体積%（比較例1～6）における、電池の1サイクル目の充放電効率を、ECとPCの比率に対してプロットした図を示す。

【0063】ビニレンカーボネートを0.2体積%含むとECの含有率が少なくても、1サイクル目の充放電効率を向上した。また、ビニレンカーボネートを1体積%含むと、ECを含有していなくとも、1サイクル目の充放電効率の低下はほとんどみられなかった。特に、ECとPCの合計に対するECの比率が75%以下になると、ビニレンカーボネート添加による、充放電効率の低下を抑制する効果が顕著であった。

【0064】

【実施例11～17】＜非水電解液の調製＞ LiPF_6 15.2g(100mmol)を、25℃で、表2に示す所定の比率の混合溶媒に溶解させて、 LiPF_6 濃度1mol/lの非水電解液100mlを調製した。

【0065】＜負極の作製＞黒鉛質炭素材料として、天然黒鉛(CHUETSU GRAPHITE WORKS CO.,LTD, LF-18A)およびMCMB(大阪ガス、6-28B)を使用し、これらの炭素材料の粉末90重量部と結着剤のポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、負極合剤スラリーを調製した。この負極合剤スラリーを厚さ10 μm の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形し、これを直径16mmに打ち抜いて、コイン状の負極13を得

た。このような炭素電極合剤の厚さは80 μ mであった。

【0066】＜充放電効率の評価＞表2に示すような負極と非水電解液の組み合わせで、コイン電池を作製し、25℃で充放電試験を行った。

【0067】

【表2】

| | 負極炭素材 | 溶媒組成(体積%) | | |
|-------|-------|------------|-------------|------------|
| | | ビニレンカーボネート | フロビレンカーボネート | ジメチルカーボネート |
| 実施例11 | 天然黒鉛 | 1 | 45 | 54 |
| 実施例12 | 天然黒鉛 | 1 | 35 | 64 |
| 実施例13 | 天然黒鉛 | 1 | 20 | 79 |
| 実施例14 | MCMB | 1 | 50 | 49 |
| 実施例15 | MCMB | 1 | 45 | 54 |
| 実施例16 | MCMB | 1 | 35 | 64 |
| 実施例17 | MCMB | 1 | 20 | 79 |

【0068】図4に、天然黒鉛から作製した負極を用いた電池(実施例11～13)、およびMCMBから作製した負極を用いた電池(実施例14～17)の1サイクル目の充放電効率をプロットした図を示す。

【0069】(002)面の間隔が、0.337nm以上であるMCMBから作製した負極の場合、環状カーボネートの比率が45体積%以下では1サイクル目の充放電効率の低下がほとんど見られなかった。また(002)面の間隔が、0.337nm以下である天然黒鉛から作製した負極の場合、環状カーボネートの比率が40体積%以下で、充放電率がかなり改善され、30体積%以下では充放電効率の低下がほとんど見られず、ビニレンカーボネート誘導体の添加による充放電効率の低下を抑制する作用が顕著であった。

【0070】

【実施例18～31、比較例7～12】＜非水電解液の調製＞LiPF₆ 15.2g(100mmol)を、25℃で、表3に示す所定の比率の混合溶媒に溶解させて、LiPF₆濃度1mol/lの非水電解液100mlを調製した。

【0071】＜充放電特性の評価＞得られた非水電解液を用いて、実施例1と同様にしてコイン電池を作製し、以下の充放電特性を評価した。

1. 常温の充放電特性

常温での充放電特性では、まず、4mAの定電流で、電池の電圧が4.2Vになるまで充電した後、ついで4.2Vに保持することによって充電を行った。この時の全充電時間は150分であった。

【0072】次に、充電したリチウムイオン電池を、常温(25℃)で、4mAまたは8mAの定電流で、電池電圧が2.75Vになるまで放電し、常温での放電容量を測定した。

2. 低温の充放電特性

また、低温での放電試験は以下のように行った。まず、25℃で、4mAの定電流で、電池の電圧が4.1Vになるまで充電した後、ついで4.1Vに保持することによって充電を行った。この時の全充電時間は150分とした。

【0073】次に、充電したリチウムイオン電池を、-20℃に冷却した後、4mAまたは2mAの電流で2.75Vまで放電し、低温での放電容量を測定した。結果を表3に示す。

【0074】

【表3】

表3

| | 溶媒組成(体積%) | | | | | | 常温(25℃) | | 低温(-20℃) | |
|-------|------------|----------------|-------------|------------|--------------|------------|---------|-----|----------|-----|
| | ビニレンカーボネート | ジメチルビニレンカーボネート | フロビレンカーボネート | エチレンカーボネート | メチルエチルカーボネート | ジメチルカーボネート | 4mA | 8mA | 2mA | 4mA |
| 実施例18 | 1 | | 40 | | 59 | | 4.8 | 4.2 | 4 | 1.5 |
| 実施例19 | 0.2 | | 40 | | 59.8 | | 3 | 2.4 | 2.3 | 0.8 |
| 比較例7 | | | 40 | | 60 | | 1.9 | 1.5 | 1.5 | 0.5 |
| 実施例20 | 1 | | 30 | 10 | 59 | | 5 | 4.4 | 4.3 | 1.5 |
| 実施例21 | 0.2 | | 30 | 10 | 59.8 | | 3.6 | 3.2 | 3 | 1.2 |
| 比較例8 | | | 30 | 10 | 60 | | 2 | 1.5 | 1.4 | 0.5 |
| 実施例22 | 1 | | 20 | 20 | 59 | | 5.2 | 4.5 | 3.5 | 1.3 |
| 実施例23 | 0.2 | | 20 | 20 | 59.8 | | 5 | 4.3 | 3.5 | 1.2 |
| 比較例9 | | | 20 | 20 | 60 | | 3.6 | 3 | 2.2 | 0.7 |
| 実施例24 | 1 | | 15 | 25 | 59 | | 5.2 | 4.7 | 1.7 | 0.6 |
| 実施例25 | 0.2 | | 15 | 25 | 59.8 | | 5.2 | 4.7 | 1.6 | 0.6 |
| 比較例10 | | | 15 | 25 | 60 | | 4.6 | 3.9 | 1.2 | 0.4 |
| 実施例26 | 1 | | 10 | 30 | 59 | | 5.2 | 4.7 | 1.5 | 0.5 |
| 実施例27 | 0.2 | | 10 | 30 | 59.8 | | 5.2 | 4.7 | 1.5 | 0.5 |
| 比較例11 | | | 10 | 30 | 60 | | 5 | 4.3 | 1.1 | 0.4 |
| 比較例12 | | | | 40 | 60 | | 5.2 | 4.7 | 1.5 | 0.5 |
| 実施例28 | 1 | | 45 | 15 | 39 | | 5.2 | 2 | 3.5 | 0.8 |
| 実施例29 | 1 | | 3 | 1 | 95 | | 4.9 | 2.5 | 3.9 | 1 |
| 実施例30 | 1 | | 19 | 17.5 | 30 | 32.5 | 5.2 | 4.8 | 4.6 | 1.6 |
| 実施例31 | | 1 | 30 | 10 | 59 | | 5.2 | 4.3 | 4.1 | 1.4 |

【0075】実施例18～27より、ビニレンカーボネ

ートを添加した電解液は、放電容量、低温特性が向上す

ることがわかった。また、実施例30よりECとDMCの比率を特定比率にすることにより、負荷特性と低温特性を向上できることがわかった。

【0076】

【実施例32、33、比較例13、14】＜非水電解液の調製＞ LiPF_6 15.2g(100mmol)を、25℃で、表3に示す所定の比率の混合溶媒に溶解させて、 LiPF_6 濃度1mol/lの非水電解液100mlを調製した。

【0077】

【表4】

| | 溶媒組成(体積%) | | |
|-------|------------|-------------|------------|
| | ビニレンカーボネート | プロピレンカーボネート | ジメチルカーボネート |
| 実施例32 | 1 | 40 | 59 |
| 実施例33 | 3 | 40 | 57 |
| 比較例13 | 5 | 40 | 55 |
| 比較例14 | 0 | 40 | 60 |

【0078】＜非水電解液の保存安定性試験＞上記調製した非水電解液を、80℃で、24時間および48時間保存し、非水電解液の着色を評価した。

【0079】図5に、ビニレンカーボネートの添加量が、1体積%（実施例32）、3体積%（実施例33）、5体積%（比較例13）、0体積%（比較例14）における非水電解液の着色をプロットした図を示す。

【0080】ビニレンカーボネートの添加量が5体積%の非水電解液に比べて、ビニレンカーボネートの添加量が1体積%および3体積%の非水電解液は、着色が少な

く、保存安定性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液二次電池の一実施例を示す円筒型電池の概略断面図である。

【図2】本発明に係る非水電解液二次電池の一実施例を示すコイン型電池の概略断面図である。

【図3】実施例1～10、比較例1～6における1サイクル目充放電効率を示す図である。

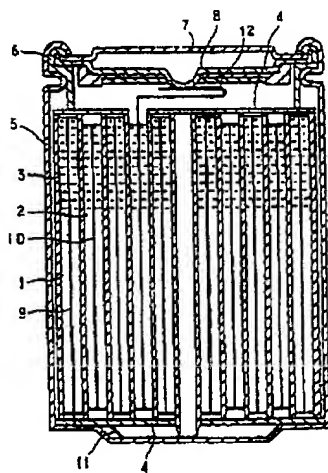
【図4】実施例11～17における1サイクル目充放電効率を示す図である。

【図5】実施例32、33および比較例13、14における非水電解液の保存安定性を示す図である。

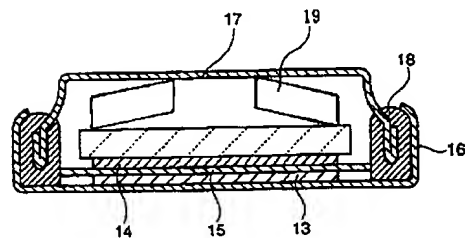
【符号の説明】

- 1, 13・・・負極
- 2, 14・・・正極
- 3, 15・・・セパレータ
- 4・・・絶縁板
- 5, 16・・・電池缶
- 6, 20・・・ガスケット
- 7, 17・・・電池蓋
- 8・・・電流遮断用薄板
- 9・・・負極集電体
- 10・・・正極集電体
- 11・・・負極リード
- 12・・・正極リード
- 18・・・ステンレスの板
- 19・・・さらバネ

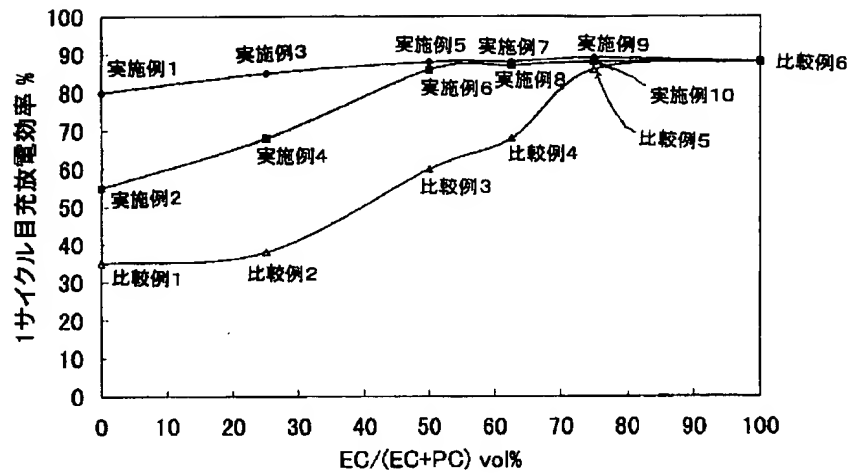
【図1】



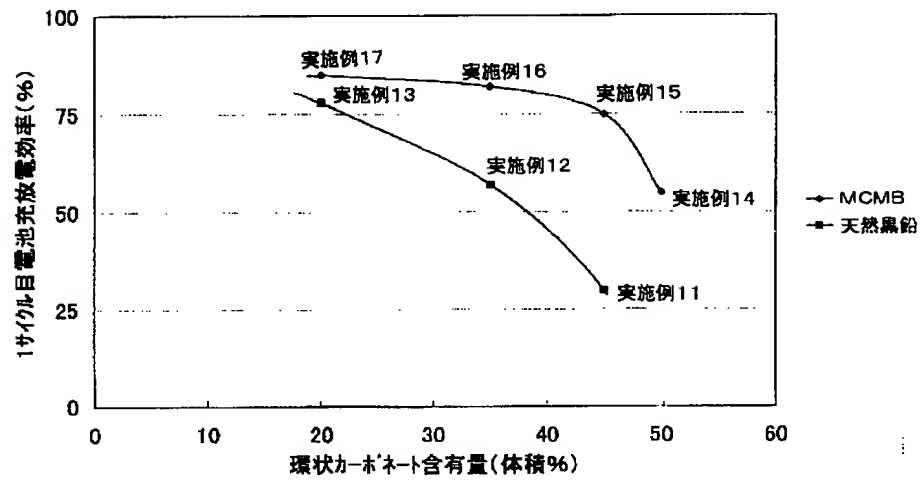
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

